

PHOTOSENSITIVE RESIN AND PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION FOR LIQUID CRYSTAL SPACER**Publication number:** JP2001226449**Publication date:** 2001-08-21**Inventor:** OTSUKI NOBUAKI; ARAKAWA MOTOHIRO**Applicant:** NIPPON CATALYTIC CHEM IND**Classification:**

- international: C08F2/48; C08F290/14; C08G59/14; C08G59/16;
G02F1/1339; C08F2/46; C08F290/00; C08G59/00;
G02F1/13; (IPC1-7): C08G59/16; C08F2/48;
C08F290/14; C08G59/14; G02F1/1339

- european:

Application number: JP20000374847 20001208**Priority number(s):** JP20000374847 20001208; JP19990352324 19991210**Report a data error here****Abstract of JP2001226449**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photosensitive resin and a composition thereof capable of providing a liquid crystal spacer having high photocurability and excellent in properties such as a mechanical strength and moreover capable of imparting alkali-developing performances without sacrificing photocurability for providing a columnar spacer capable of controlling and keeping the interval of sheet bodies of a liquid crystal cell to a constant value for a long period in a large-size liquid crystal display device. **SOLUTION:** This photosensitive resin composition for the liquid crystal spacer is used for forming the liquid crystal spacer for keeping the clearance between the sheet bodies to the constant value in the liquid crystal cell in which a liquid crystal composition is sealed between two sheet bodies separated in a uniform interval and characterized in that the composition is obtained by reacting an epoxy resin having three or more epoxy groups in one molecule with an unsaturated monobasic acid.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-226449

(P2001-226449A)

(43) 公開日 平成13年8月21日 (2001.8.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	フォーマット (参考)
C 0 8 G 59/16		C 0 8 G 59/16	
C 0 8 F 2/48		C 0 8 F 2/48	
	290/14		290/14
C 0 8 G 59/14		C 0 8 G 59/14	
G 0 2 F 1/1339	5 0 0	G 0 2 F 1/1339	5 0 0
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-374847(P2000-374847)
(22) 出願日 平成12年12月8日 (2000.12.8)
(31) 優先権主張番号 特願平11-352324
(32) 優先日 平成11年12月10日 (1999.12.10)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004628
株式会社日本触媒
大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(72) 発明者 大槻 信章
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒内
(72) 発明者 荒川 元博
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒内
(74) 代理人 100067828
弁理士 小谷 悦司 (外1名)

(54) 【発明の名称】 液晶スペーサー用感光性樹脂および感光性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 大型の液晶表示装置において、長期間、液晶セルの面状体の間隔を一定に制御・維持し得る柱状スペーサーを提供することを目的として、高い光硬化性を有し、機械的強度等の特性に優れた液晶スペーサーを作ることができ、しかも、光硬化性を犠牲にすることなくアルカリ現像性を付与することのできる感光性樹脂および組成物の開発を課題としている。

【解決手段】 一定間隔で離間した2枚の面状体間に液晶組成物が封入された液晶セルにおいて、これらの面状体の離間間隔を一定に維持する液晶スペーサーを形成するために用いられる樹脂であって、1分子中に3個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂に不飽和一塩基酸を反応させて得られることを特徴とする液晶スペーサー用感光性樹脂である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一定間隔で離間した 2 枚の面状体間に液晶組成物が封入された液晶セルにおいて、面状体の離間間隔を一定に維持する液晶スペーサーを形成するために用いられる樹脂であって、1 分子中に 3 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂に不飽和一塩基酸を反応させて得られることを特徴とする液晶スペーサー用感光性樹脂。

【請求項 2】 上記感光性樹脂が、エポキシ基および／またはヒドロキシル基との反応性を有する官能基を 2 個以上有する鎖延長剤によって鎖延長されたものである請求項 1 に記載の液晶スペーサー用感光性樹脂。

【請求項 3】 上記感光性樹脂が、エポキシ基に対してアルコール性ヒドロキシル基を有するフェノール化合物のフェノール性ヒドロキシル基を反応させることにより導入したアルコール性ヒドロキシル基を有するものである請求項 1 または 2 に記載の液晶スペーサー用感光性樹脂。

【請求項 4】 上記感光性樹脂が、アルコール性ヒドロキシル基に対して多塩基酸無水物を反応させることにより導入したカルボキシル基を有するものである請求項 1 ～ 3 に記載の液晶スペーサー用感光性樹脂。

【請求項 5】 上記感光性樹脂が、カルボキシル基との反応性を有する官能基を 2 個以上有する鎖延長剤によって鎖延長されたものである請求項 4 に記載の液晶スペーサー用感光性樹脂。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の液晶スペーサー用感光性樹脂を主成分として含むことを特徴とする液晶スペーサー用感光性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、液晶表示装置内の液晶セルにおいて、この液晶セルの 2 枚の対向する面状体の離間間隔を高精度に制御すると共に一定に維持するための液晶スペーサー形成用樹脂および組成物に関し、より詳細には、従来公知のビーズ型のスペーサーではなく、フォトリソグラフィーを利用した柱状スペーサーを形成するための感光性樹脂および組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 液晶表示装置内において、液晶組成物は、数 μm 程度の間隔を開けて対向する 2 枚の面状体（対向基板）の間であって、四方の端縁部がエポキシ樹脂等で封止されて形成されたセルの中に封入されている。このとき、対向基板同士の間隔が正確に一定に保持されていないと、液晶層が厚み勾配を持つことになるため、色むらやコントラスト異常等の不良品が発生する。このことから、均一な粒径分布を持つガラスまたはポリマービーズを液晶スペーサーとして液晶セル内に配し、基板の間隔を一定に保つようにしていた。

【0003】 近年、液晶表示装置の大型化、縦型化に伴い、ビーズ以外のスペーサーが要求されている。例えば、特開平 11-174464 号には、カルボキシル基を有するポリマーのカルボキシル基の一部に、グリシジル（メタ）アクリレート等を反応させて（メタ）アクリロイル基を導入した感光性樹脂から、フォトリソグラフィーを利用して柱状スペーサーを作成する技術が開示されている。

【0004】 しかし、この技術では、カルボキシル基の一部を（メタ）アクリロイル基に置換しているため、光硬化性を高めるために（メタ）アクリロイル基の導入量を増やすと、アルカリ現像性を発現させるために必要なカルボキシル基量が確保できない、ということとなり、光硬化性とアルカリ現像性とのバランスを取ることが難しいという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明では、大型の液晶表示装置において、長期間、液晶セルの面状体の間隔を一定に制御・維持し得る柱状スペーサーを提供することを目的として、高い光硬化性を有して機械的強度等の特性に優れた液晶スペーサーを作ることができ、しかも、光硬化性を犠牲にすることなくアルカリ現像性を付与することのできる感光性樹脂および組成物の開発を課題としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の感光性樹脂は、例えば、一定間隔で離間した 2 枚の面状体間に液晶組成物が封入された液晶セルにおいて、面状体の離間間隔を一定に維持する液晶スペーサーを形成するために用いられる樹脂であって、1 分子中に 3 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂のエポキシ基に不飽和一塩基酸を反応させて得られるものであるところに要旨を有する。このエポキシ樹脂から誘導されたビニルエステルは、1 分子中に（メタ）アクリロイル基等のラジカル重合性（光硬化性）二重結合を多数有しているため、光硬化性が高く、しかも、機械的強度等の特性に優れた液晶用スペーサーを作ることができる。

【0007】 上記感光性樹脂が、エポキシ基および／またはヒドロキシル基との反応性を有する官能基を 2 個以上有する鎖延長剤によって鎖延長されたものである構成は、本発明の感光性樹脂の好ましい実施態様である。露光前のタックフリー性に優れるからである。

【0008】 上記感光性樹脂が、さらに、エポキシ基に対してアルコール性ヒドロキシル基を有するフェノール化合物のフェノール性ヒドロキシル基を反応させて導入したアルコール性ヒドロキシル基を有するものであってもよく、ヒドロキシル基の存在によって柱状スペーサーの面状体への密着性がより一層良好になる。また、このフェノール化合物をエポキシ基に反応させることにより、結果的に感光性樹脂中の光重合性二重結合の量が低

減することとなるが、エポキシ樹脂中のエポキシ基の全てに不飽和一塩基酸を反応させると、二重結合量が多くなりすぎて脆くなる場合に、このフェノール化合物の付加が効果的である。

【0009】上記感光性樹脂が、さらに、エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸、鎖延長剤あるいは上記フェノール化合物との反応によって生成したアルコール性ヒドロキシル基および／または上記フェノール化合物由来のアルコール性ヒドロキシル基に対して、多塩基酸無水物を反応させて導入したカルボキシル基を有しているものであると、アルカリ現像性が発現する。光硬化性二重結合の導入によって生じたヒドロキシル基に対する反応でカルボキシル基を導入する場合は、アルカリ現像性を付与しても二重結合が消費されないため、光硬化性が低減することはない。なお、上記感光性樹脂が、導入された上記カルボキシル基との反応性を有する官能基を2個以上有する鎖延長剤によって鎖延長されたものである構成もまた、露光前の良好なタックフリー性を達成し得る点で、本発明の好ましい実施態様である。

【0010】

【発明の実施の態様】本発明では、液晶スペーサーを形成するための感光性樹脂組成物の主成分となる感光性樹脂として、1分子中に3個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂から誘導されたビニルエステルを用いるところに最大の特徴を有する。

【0011】本発明の感光性樹脂の出発原料となるエポキシ樹脂としては、1分子中に平均して3個以上のエポキシ基を有する公知のエポキシ樹脂であれば特に限定されずに用いることができる。例えば、テトラグリシジルアミノジフェニルメタン等の多官能性グリシジルアミン樹脂；テトラフェニルグリシジリエーテルエタン等の多官能性グリシジリエーテル樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂やクレゾールノボラック型エポキシ樹脂；フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、ナフトール等のフェノール化合物とフェノール性ヒドロキシル基を有する芳香族アルデヒドとの縮合反応により得られるポリフェノール化合物と、エピクロロヒドリンとの反応物；フェノール化合物とジビニルベンゼンやジシクロペンタジエン等のジオレフィン化合物との付加反応により得られるポリフェノール化合物と、エピクロロヒドリンとの反応物；フェノール化合物とキシリレンジクロライド、キシリレンジメチルエーテル、キシリレンジグリコール等との縮合反応により得られるポリフェノール化合物と、エピクロロヒドリンとの反応物；4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイドの開環重合物を過酸でエポキシ化したもの；トリグリシジレイソシアヌレート等の複素環を有するエポキシ樹脂等が挙げられる。特に露光硬化後のスペーサーの機械的強度が向上するため、芳香環部分を、平均して4個以上有しているエポキシ樹脂が好ましい。

【0012】上記エポキシ樹脂のエポキシ基に不飽和一塩基酸のカルボキシル基を反応させて、樹脂中に光硬化性（ラジカル重合性）不飽和二重結合を導入することにより、本発明の感光性樹脂、いわゆるビニルエステルが生成する。不飽和一塩基酸とは、1個のカルボキシル基と1個以上のラジカル重合性不飽和結合を有する一塩基酸である。具体例としてはアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、β-アクリロキシプロピオン酸、1個のヒドロキシル基と1個の（メタ）アクリロイル基を有するヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートと二塩基酸無水物との反応物、1個のヒドロキシル基と2個以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能（メタ）アクリレートと二塩基酸無水物との反応物等が挙げられる。これらの不飽和一塩基酸は、1種または2種以上を用いることができる。中でも好ましいのは、アクリル酸、メタクリル酸等の（メタ）アクリロイル基を有するものである。

【0013】エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸との反応は、後述するラジカル重合性モノマーや溶媒等の希釈剤の存在下あるいは非存在下で、ハイドロキノンや酸素等の重合禁止剤、およびトリエチルアミン等の三級アミン、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物、トリフェニルフォスフィン等のリン化合物、金属の有機酸塩または無機酸塩あるいはキレート化合物等の反応触媒の共存下、通常80～130℃で行えばよい。

【0014】エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸との反応によって、エポキシ樹脂は感光性樹脂となる。この感光性樹脂は、そのまま、本発明の感光性樹脂組成物の主成分として使用可能であるが、鎖延長剤を用いて多量体化した後、用いることもできる。

【0015】感光性樹脂を得る場合に、エポキシ樹脂中のエポキシ基を全て不飽和一塩基酸と反応させてもよく、また、エポキシ基との反応性を有する官能基を2個以上有する化合物（鎖延長剤）や、後述するアルコール性ヒドロキシル基を有するフェノール化合物をエポキシ基に対して反応させてもよい。エポキシ樹脂、不飽和一塩基酸、上記鎖延長剤、上記フェノール化合物の反応は、これらを同時に反応させる方法や任意の順序で段階的に反応させる方法等があり、いずれも採用可能である。

【0016】上記鎖延長剤を用いることにより、予め感光性樹脂を高分子量化しておくことができ、これにより露光前の塗膜のタックフリー性や露光時の光感度が向上する。エポキシ基と反応し得る官能基を有する鎖延長剤としては、例えば下記に示すような多塩基酸、多価フェノール、多官能アミノ化合物、多価チオール等が挙げられる。

【0017】多塩基酸は、1分子中にカルボキシル基を

2個以上有するものであり、中でも多量体化の際にゲル化を起こしにくい二塩基酸が好ましく使用できる。例えばコハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、フマル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等が挙げられるが、柱状スパーサーの硬度と強靱性をよりバランス良く付与するという点からは、多塩基酸として、酸基に含まれる以外の炭素原子の合計が18個以上の長鎖二塩基酸を用いることが特に好ましい。

【0018】この長鎖二塩基酸の具体的な例として、

1, 18-オクタデカンジカルボン酸、1, 16-(6-エチルヘキサデカン)-ジカルボン酸、1, 18-(7, 12-オクタデカジエン)-ジカルボン酸、リノール酸等から得られるダイマー酸、水添ダイマー酸、両末端カルボキシル基含有液状ポリブタジエン、両末端カルボキシル基含有液状ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、両末端カルボキシル基含有液状ポリアクリル酸ブチル等が挙げられる。

【0019】多価フェノールは1分子中に2個以上のフェノール基を有するものであり、ビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビスフェノールフルオレン、レゾルシン、ハイドロキノン等が挙げられる。

【0020】多官能アミノ化合物は、1分子中に2個以上のアミノ基を有するものであり、中でも多量化の際にゲル化を起こしにくい第二級のアミノ基からなる多官能アミノ化合物が好ましく、ビベラジン、1, 3-ジ(4-ビベリジル)-プロパン、ホモビベラジン、ビベラジン末端変性ブタジエン-アクリロニトリル共重合体等が挙げられる。

【0021】多価チオールは1分子中に2個以上のチオール基を有するものであり、2, 2-ジメルカプトジエチルエーテル、1, 2-ジメルカプトプロパン、1, 3-ジメルカプトプロパノール-2、ビス(2-メルカプトエチル)スルフィド、チオグリコール酸と多価アルコールとのエステル化物等が挙げられる。

【0022】鎖延長剤が多塩基酸或多価フェノール等のように比較的低温で反応が進行しにくい場合には、後述の希釈剤の存在下あるいは非存在下で、ハイドロキノンや酸素等の重合禁止剤および三級アミンや三級ホスフィン等反応触媒の共存下、80~130℃で行う。また、鎖延長剤が、多価アミノ化合物或多価チオール化合物等のように比較的低温で反応が進行しやすい場合には、常温~80℃で、後述の希釈剤の存在下、ハイドロキノンや酸素等の重合禁止剤の共存下で反応させることができる。

【0023】本発明の感光性樹脂においては、出発原料であるエポキシ樹脂中のエポキシ基の開環によって生成したヒドロキシル基や、アルコール性ヒドロキシル基を有するフェノール化合物との反応によって導入されたヒドロキシル基に対する反応性を有する官能基を2個以上

持つ化合物を鎖延長剤として用い、鎖延長させることもできる。このような鎖延長剤としては、多官能イソシアネート化合物や四塩基酸二無水物等が挙げられる。

【0024】多官能イソシアネート化合物としては、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するものを使用でき、p-フェニレンジイソシアネート、2, 4-あるいは2, 6-トルエンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のジイソシアネート類；トリフェニルメタントリイソシアネート、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート等のトリイソシアネート類を挙げることができる。

【0025】四塩基酸二無水物の具体例としては、ビスフェニルテトラカルボン酸二無水物、ナフタレントラカルボン酸二無水物、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等の脂肪族あるいは芳香族四カルボン酸二無水物等が挙げられる。

【0026】鎖延長剤が多官能イソシアネート化合物の場合には、錫化合物や鉛化合物等のウレタン化触媒の共存下で、室温~130℃で反応を行い、また鎖延長剤が四塩基酸二無水物の場合には80~130℃で反応させることにより、鎖延長反応を遂行することができる。

【0027】本発明の感光性樹脂として、アルコール性ヒドロキシル基が導入されているものを用いることもできる。このアルコール性ヒドロキシル基の導入反応は、エポキシ基に対しアルコール性ヒドロキシル基を有するフェノール化合物のフェノール性ヒドロキシル基を反応させることによって行う。フェノール化合物がフェノール性ヒドロキシル基とアルコール性ヒドロキシル基を有していると、エポキシ基は優先的にフェノール性ヒドロキシル基と反応する。従って、この部分には、エポキシ基開環によって、フェノキシ基を介したアルコール性ヒドロキシル基が導入されることとなる。一方、他のエポキシ基のところには不飽和一塩基酸由来の二重結合が導入されており、この部分が光重合硬化時に架橋点となる。この結果、硬化物の架橋点から、芳香環によって隔てられて(フェノキシ基を介して)フェノール化合物由来のアルコール性ヒドロキシル基が位置することになる。このため、このヒドロキシル基は架橋構造からの拘束を受けにくく、スパーサーの密着性向上に有効に働き得る。

【0028】アルコール性ヒドロキシル基を有するフェノール化合物としては、フェノール化合物の芳香環の炭素に結合した水素原子が、アルコール性ヒドロキシル基が結合している有機基(アルキル基、シクロアルキル

基、芳香環等)と置換したものであり、芳香環にアルコール性ヒドロキシル基が有機基を介して間接的に結合したものである。なお、このフェノール化合物は、複数のアルコール性ヒドロキシル基またはフェノール性ヒドロキシル基を持っていたてもよい。またアルコール性ヒドロキシル基とフェノール性ヒドロキシル基以外に、他の置換基を有していてもよく、さらに、アルコール性ヒドロキシル基を有するナフトール等も含まれるものとする。

【0029】このようなフェノール化合物の具体例としては、(ビス)ヒドロキシメチルフェノール、(ビス)ヒドロキシメチルクレゾール、ヒドロキシメチルジエチルフェノール、p-ヒドロキシフェニル-2-エタノール、p-ヒドロキシフェニル-3-プロパノール、p-ヒドロキシフェニル-4-ブタノール、ヒドロキシエチルクレゾール等のヒドロキシアルキルフェノールまたはヒドロキシアルキルクレゾール；ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシフェニル安息香酸、ヒドロキシフェノキシ安息香酸等のカルボキシル基含有フェノール化合物と、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセロール等とのエステル化物；ビスフェノールのモノエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールのモノプロピレンオキサイド付加物等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0030】エポキシ樹脂とフェノール化合物との反応は、不飽和一塩基酸との反応条件と同様に行えばよい。また、エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸との反応、必要により行われる鎖延長反応およびフェノール化合物の付加反応は、それぞれの反応が可能な限り、いずれを先に行的ても、またすべてを同時に行的てもかまわない。

【0031】エポキシ樹脂、不飽和一塩基酸、鎖延長剤、アルコール性ヒドロキシル基を有するフェノール化合物については、エポキシ樹脂のエポキシ基1化学当量に対し、不飽和一塩基酸と鎖延長剤およびアルコール性ヒドロキシル基を有するフェノール化合物に含まれるエポキシ基と反応し得る官能基の化学当量の合計が0.8~1.1モルとなるように反応させることが好ましい。0.8モル未満では、感光性樹脂の感光性やタックフリー性、あるいは硬化後のスパーサーの機械的強度等が不十分となるため好ましくない。また、1.1モルを超えて反応系に添加しても、未反応物が増えることとなり、硬化物の特性低下を引き起こす可能性があるため、好ましくない。なお、エポキシ樹脂に不飽和一塩基酸のみを反応させる場合、0.8~1.1モルの範囲内で用いるとよい。優れた光硬化性が発現するからである。

【0032】エポキシ基と反応し得る鎖延長剤を用いるときは、鎖延長反応前の樹脂中のエポキシ基1化学当量に対して、鎖延長剤中のエポキシ基と反応し得る官能基が0.01~0.5モルになるように、また、出発原料のエポキシ樹脂1モルに対して鎖延長剤が0.02~0.8モルの範囲となるように用いることが好ましい。

ヒドロキシル基と反応し得る鎖延長剤を用いるときも、出発原料のエポキシ樹脂1モルに対して鎖延長剤が0.02~0.8モルとなるように反応させることが好ましい。

【0033】アルコール性ヒドロキシル基を有するフェノール化合物を用いる場合、エポキシ樹脂中のエポキシ基1化学当量に対して、0.01~0.6モルの範囲とすることが好ましい。なお、エポキシ基と反応し得る鎖延長剤および/または上記フェノール化合物を用いるときには、不飽和一塩基酸を0.4モル以上反応させることが好ましい。不飽和一塩基酸が少ないと硬化性が不充分となるからである。

【0034】エポキシ樹脂に不飽和一塩基酸を反応させる際に、長鎖アルキル基、芳香環を含む置換基等を有するフェノール化合物(アルコール性ヒドロキシル基は有さない)や、酢酸、プロピオン酸、乳酸、1,2-ヒドロキシステアリン酸、ジメチロールプロピオン酸等のラジカル重合性二重結合を有さない一塩基酸を併用してもよい。これらの化合物の種類や使用量は硬化物の物性等の各要求特性に応じて適宜選択されるが、エポキシ樹脂中のエポキシ基1化学当量に対し、不飽和一塩基酸は0.4モル以上用いると共に、不飽和一塩基酸とこれらの化合物中のエポキシ基との反応性を有する官能基との合計が、エポキシ基1化学当量に対して0.8~1.1化学当量となるように反応させるのが好ましい。

【0035】本発明の感光性樹脂にアルカリ現像性を付与するには、エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸との反応によって生成したヒドロキシル基および/または前記フェノール化合物の付加によって導入されたアルコール性ヒドロキシル基に対し、多塩基酸無水物を反応させる。酸無水物基が開環し、エステル結合を介してカルボキシル基が導入される。本発明ではヒドロキシル基に対して酸無水物基を付加させるため二重結含量を自由に制御することができ、感光性を犠牲にすることなくアルカリ現像性を付与することができる。良好なアルカリ現像性を発現させるためには、感光性樹脂1gあたりの酸価を30mg KOH/g以上にすることが好ましく、多塩基酸無水物を反応対象樹脂中のヒドロキシル基1化学当量に対し0.1~1.1モル反応させるとよい。

【0036】酸無水物としては、無水フタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、テトラプロモ無水フタル酸、トリメリット酸等の二塩基酸無水物あるいは前述の脂肪族あるいは芳香族四カルボン酸二無水物等の四塩基酸二無水物等が挙げられ、これらの1種または2種以上を使用することができる。反応条件は希釈剤の存在下あるいは非存在下に、ハイドロキノンや酸素等の重合禁止剤および必要により三級ア

ミン等の開環反応触媒の共存下、80～130℃の条件下で反応させることができる。

【0037】アルカリ現象に使用できるアルカリとしては、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属化合物；水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属化合物；アンモニア；モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノプロピルアミン、ジメチルプロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリエチレンジアミン等の水溶性有機アミン類が挙げられ、これらの1種または2種以上を使用することができる。

【0038】なお、アルカリ現象性を阻害しない範囲で、カルボキシ基と反応し得る官能基を2個以上有する鎖延長剤を用いて、カルボキシ基が導入された感光性樹脂の鎖延長反応を行ってもよい。このようにして高分子量化することにより、露光前の塗膜のタックフリー性や露光時の光感度をより向上させることができる。このような鎖延長剤としてはエポキシ化合物やオキサゾリン化合物等が挙げられる。具体的には、本発明の感光性樹脂の出発原料として上に列記した1分子中に3個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂の他、ビスフェノールA型、テトラブロモビスフェノールA型、ビスフェノールS型、ビスフェノールF型等のビスフェノール型エポキシ樹脂；脂環式エポキシ樹脂；ジグリシジルエステル型エポキシ樹脂；ジグリシジリエーテル型エポキシ樹脂；ジグリシジリアミン型エポキシ樹脂；ビフェニル型エポキシ樹脂；フェニレン型エポキシ樹脂等の2官能エポキシ樹脂等が挙げられる。また、樹脂中に存在する官能基を利用して、さらに二重結合導入反応を行ってもよい。

【0039】本発明の液晶スペーサー用樹脂組成物は、以上説明した感光性樹脂と共に、光重合開始剤と、必要に応じて希釈剤が配合されているものである。なお、本発明の液晶スペーサー用樹脂組成物を100質量部とした時の感光性樹脂の含有量は5～95質量部である。光重合開始剤としては公知のものを使用でき、具体的にはベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル等のベンゾインとそのアルキルエーテル類；アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン等のアセトフェノン類；2-メチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン等のアントラキノン類；2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等のチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジリジメチルケタール等のケタール類；ベンゾフェ

ン等のベンゾフェノン類；2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オンや2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-プロパン-1-オン；アシルホスフィンオキサイド類およびキサントン類等が挙げられる。

【0040】これらの光重合開始剤は1種または2種以上の混合物として使用され、感光性樹脂と、後述するラジカル重合性化合物を用いる場合は両者の合計の100質量部に対し、0.5～30質量部用いるとよい。光重合開始剤の量が少ない場合には、光照射時間を増やさなければならなかったり、光照射を行っても重合が起こりにくかったりするため、適切な硬度が得られなくなる。また、光重合開始剤を30質量部を超えて配合しても、メリットはない。

【0041】希釈剤としては、溶媒または光重合反応に参加できるラジカル重合性化合物を1種または2種以上混合して使用することができる。感光性樹脂100質量部に対し5～500質量部を塗工方法の最適粘度に応じて配合することが好ましい。

【0042】溶媒としてはトルエン、キシレン等の炭化水素類；セロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類；カルビトール、ブチルカルビトール等のカルビトール類；酢酸セロソルブ、酢酸カルビトール、(ジ)プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類；メチルエチルケトン等のケトン類；(ジ)エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類等が挙げられる。

【0043】ラジカル重合性化合物には、オリゴマーとモノマーがある。ラジカル重合性オリゴマーとしては、不飽和ポリエステル、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート等が使用でき、ラジカル重合性モノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -クロロスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルベンゼンホスホネート等の芳香族ビニル系モノマー；酢酸ビニル、アジピン酸ビニル等のビニルエステルモノマー；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、 β -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(2-オキソ-1,3-ジオキサラン-4-イル)-メチル(メタ)アクリレート、(ジ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート等のトリ(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル系モノマー；トリアリルシアヌレート等が使用可能である。これらは1種または2種以上用いることができる。

【0044】本発明の感光性樹脂組成物中には、さらに必要に応じて、タルク、クレー、硫酸バリウム等の充填材、染料、顔料、消泡剤、カップリング剤、レベリング剤、増感剤、離型剤、滑剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、重合抑制剤、増粘剤等の公知の添加剤を添加してもよい。また、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシヌレート等のエポキシ樹脂や、ジシアンジアミド、イミダゾール化合物等のエポキシ硬化剤、あるいはジオキサソリン化合物等を配合してもよい。

【0045】本発明の液晶スペーサー用感光性樹脂組成物は、液晶表示装置内の液晶組成物が封入された液晶セルの対向する2枚の面状体（対向基板）の間隔を正確に制御・維持するための柱状スペーサーを形成するために用いられる。すなわち、パターンニング、露光・現像を経て、スペーサーを形成するものである。

【0046】液晶スペーサーは、次のように製造する。液晶スペーサーを形成すべき面状体上に、本発明の感光性樹脂組成物を、乾燥後に所望のスペーサーの高さとなるような厚みに塗工・乾燥する。塗工方法は特に限定されず公知の方法の採用が可能である。

【0047】次いで、柱状スペーサーを設けるべき部分に光が通過するようにパターン形成されたフォトマスク（パターンニングフィルム）を、上記塗膜の上に接触状態でまたは非接触状態で載せ、露光する。フォトマスクには、柱状スペーサーの断面形状に応じた、すなわち、円形、多角形等の開口を設ける。スペーサーの数、間隔、大きさ、形状、設置密度等は用途に応じて適宜変更する。

【0048】露光後はフォトマスクを取り除き、溶剤またはアルカリ水溶液で現像する。本発明の感光性樹脂組成物からなる塗膜は、露光前であってもタックフリー性に優れているので、フォトマスクを接触状態で裁置していても、容易に剥離することができ、パターンの再現を正確に行える。現像後、必要に応じて加熱を行ってもよい。なお、溶剤現像に際しては、前記した溶剤やトリクロロエタン等のハロゲン系溶剤が使用可能である。

【0049】また、感光性樹脂組成物を直接面状体上に塗布するのではなく、予めポリエチレンテレフタレート等の基材フィルムに塗布して乾燥させたドライフィルム（保護フィルムが貼り合わされていてもよい）の形態で使用することもできる。この場合、ドライフィルムを面状体上に積層して、露光前または露光後に基材フィルムを剥離すればよい。

【0050】面状体としては、ガラス基板、プラスチックフィルムが用いられ、シリコンやポリイミドからなる配向膜や、保護膜、透明電極等が形成されていてもよい。

【0051】本発明の感光性樹脂組成物およびその硬化

物であるスペーサーは、ガラスやプラスチックフィルムにも優れた密着性を示す。また、組成物中の感光性樹脂は、1分子中に3個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂から誘導されていることから重合による収縮が少ないため、寸法精度に優れたスペーサーを得ることができると共に、硬化物（液晶スペーサー）の機械的強度が高くなり、二重結合の量をコントロールすることによってスペーサーが脆くなるのを防ぐこともできる。

【0052】従って、液晶組成物を封入する際の応力や面状体同士に挟まれることによる圧力にも、割れ等の不都合を起こさずに、長期間、スペーサーとして面状体同士の間隔を一定に制御することができる。

【0053】

【実施例】以下、本発明を実施例により、具体的に説明する。なお実施例中の部および%は質量基準である。

【0054】合成例1

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂EOCN104S（日本化薬製、エポキシ当量220）220部に、アクリル酸（不飽和一塩基酸）72部、エチルカルビトールアセテート122部、トリフェニルホスフィン1.5部およびメチルヒドロキノン0.2部を加え、110℃で10時間反応させ、反応物（溶媒なども含めた組成物）の酸価が5.4になったことを確認後、テトラヒドロ無水フタル酸74部を加え、さらに100℃で5時間反応させ、カルボキシル基含有感光性樹脂（酸価81）を75%含むエチルカルビトールアセテート溶液（A-1）を得た。

【0055】合成例2

合成例1において用いたものと同じクレゾールノボラック型エポキシ樹脂220部に、アクリル酸63部、テトラブロモビスフェノールA36部（鎖延長剤）、エチルカルビトールアセテート133部、トリフェニルホスフィン1.6部およびメチルヒドロキノン0.3部を加え、110℃で12時間反応させ、反応物（溶媒なども含めた組成物）の酸価が3.2になったことを確認後、テトラヒドロ無水フタル酸81部を加え、さらに100℃で5時間反応させ、カルボキシル基含有感光性樹脂（酸価79）を75%含むエチルカルビトールアセテート溶液（A-2）を得た。

【0056】合成例3

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂YDCN-703（東都化成製、エポキシ当量200）400部に、アクリル酸120部、p-ヒドロキシフェニル-2-エタノール（アルコール性ヒドロキシル基を有するフェノール化合物）55部、エチルカルビトールアセテート246部、トリフェニルホスフィン3部およびメチルヒドロキノン0.5部を加え、110℃で12時間反応させ、感光性樹脂（酸価9）を70%含むエチルカルビトールアセテート溶液（A-3）を得た。

【0057】合成例4

合成例3で得られた溶液(A-3)400部に、テトラヒドロ無水フタル酸66部を加え、100℃で5時間反応させ、カルボキシル基含有感光性樹脂(酸価79)を74%含むエチルカルビトールアセテート溶液(A-4)を得た。

【0058】合成例5

合成例4で得られた溶液(A-4)200部に、ビスフェノールA型エポキシ樹脂GY-250(チバガイギー製、エポキシ当量185、鎖延長剤)4部を加え、110℃で5時間反応させ、カルボキシル基含有感光性樹脂(酸価69)を75%含むエチルカルビトールアセテート溶液(A-5)を得た。

【0059】合成例6

フェノールノボラック型エポキシ樹脂EPPN-201(日本化薬製、エポキシ当量187)400部に、p-ヒドロキシフェニル-2-エタノール59部、アクリル酸64部、メタクリル酸76部、エチルカルビトールアセテート237部、トリフェニルホスフィン3部およびメチルヒドロキノン0.5部を加え、110℃で12時間反応させ、反応物(溶媒なども含めた組成物)の酸価が6.6になったことを確認後、テトラヒドロ無水フタル酸65部および無水コハク酸43部を加え、さらに100℃で5時間反応させ、反応物(溶媒なども含めた組成物)の酸価が57.3になったことを確認した。続いて、出発原料として用いたフェノールノボラック型エポキシ樹脂5部を加え(鎖延長剤)、110℃で5時間反応させ、カルボキシル基含有感光性樹脂(酸価71)を75%含むエチルカルビトールアセテート溶液(A-6)を得た。

【0060】比較合成例

合成例5で用いたビスフェノールA型エポキシ樹脂185部に、アクリル酸72部、エチルカルビトールアセテート108部、トリフェニルホスフィン1.3部およびメチルヒドロキノン0.2部を加え110℃で10時間反応させ、反応物(溶媒なども含めた組成物)の酸価が4.6になったことを確認後、テトラヒドロ無水フタル酸66部を加え、さらに100℃で5時間反応させ、比較用カルボキシル基含有感光性樹脂(酸価81)を75%含むエチルカルビトールアセテート溶液(B-1)を得た。

【0061】実施例1~6および比較例1

得られた各溶液を用い、表1に示す配合組成に従って、感光性樹脂組成物を調製し、以下の方法で評価を行った。

【0062】[タックフリー性] 各組成物を、乾燥後の塗膜厚が5μmになるように、ガラス板上に均一に塗布し、熱風循環式乾燥炉中で80℃で30分乾燥したものと、60分乾燥したものについて、タックフリー性を指触によって評価した。実施例1の場合、30分乾燥でわずかにタックが感じられたが、60分乾燥によって、タックは全く認められなくなった。実施例2~6では、30分、60分いずれの場合もタックは認められなかった。比較例は、60分乾燥後においても、顕著にタックが認められた。

【0063】[現像性] タックフリー性評価のときと同様に乾燥塗膜(乾燥時間60分)を形成した。実施例1、2、4~6および比較例1については、30℃の1%Na₂CO₃水溶液を用いて、また実施例3については20℃のトリクロロエタンを用いて、各々2.1kg/cm²の圧力下、80秒間現像を行った。実施例および比較例とも、ガラス板上に樹脂塗膜は残存せず、良好な現像性を示した。

【0064】[解像度] タックフリー性評価のときと同様に乾燥塗膜(乾燥時間60分)を形成し、10μm×10μmパターンのフォトマスクを介して、1kWの超高圧水銀灯で500mJ/cm²の光量を照射し、塗膜を硬化させた。現像性評価のときと同様の条件で現像し、解像度を評価した。実施例1では、得られた柱状パターンの1割程度に一部欠損(角が丸くなる)が認められたが、実用上問題ない程度であった。また実施例2~6では、全てのパターンに異常は認められなかった。一方、比較例では、パターンが一部欠損したものおよびパターン自体がガラス板から剥離してしまったものが、パターン中半数以上を占めていた。

【0065】[均一性] 解像度評価のときと同様にパターンを露光・硬化させた後、150℃で30分間ポストベークをした。得られたパターンの膜厚のバラツキを評価したところ、実施例1~6ではバラツキが±0.1μm以内であり、液晶スプレーとして十分な均一性を示していた。比較例は、±0.1μmを超えてバラツキが認められ、スプレーとしては不適である。

【0066】[硬化塗膜強度] 解像度評価のときと同様にパターンを露光・硬化させた後、150℃で30分間ポストベークした。得られた硬化塗膜の強度を、島津微小硬度試験機で測定し、表1に結果を併記した。

【0067】

【表1】

	実施例						比較例 1
	1	2	3	4	5	6	
樹脂溶液(70部)	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	B-1
溶剤:エチルカルビトールアセテート(部)	30	30	30	30	30	30	30
モノマー:ジペンタエリスリトール ヘキサアクリレート(部)	8	8	8	8	—	8	8
モノマー:ARONIX M-315 ¹⁾ (部)	—	—	—	—	8	—	—
光重合開始剤:イルガキュア907 ²⁾ (部)	6	6	6	6	6	6	6
エポキシ樹脂:EPN-1138 ³⁾ (部)	10	10	10	10	10	10	10
エポキシ硬化剤:ジシアングジアミド(部)	2	2	2	2	2	2	2
充填剤:硫酸バリウム(部)	30	30	30	30	30	30	30
消泡剤:フローレンAC300 ⁴⁾ (部)	1	1	1	1	1	1	1
硬化塗膜強度(kg/mm ²)	76	80	85	85	87	85	58

1)トリスヒドロキシエチルイソシアヌレートトリアクリレート(東亜合成化学製)

2)チバガイギー製

3)フェノールノボラック型エポキシ樹脂:チバガイギー製

4)共栄社油脂化学製

【0068】

【発明の効果】本発明は、1分子中に3個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂から誘導される感光性樹脂を主成分とする組成物を用いて、液晶セルを構成する面状体上に柱状の液晶スペーサーを固定形成するものである。この組成物は、優れた感光性を有すると共に、アル

カリ現象も可能である。また、硬化物の機械的物性にも優れているので、液晶スペーサーを形成した後に、加圧時に割れなどの不都合を起こすことはない。従って、大型の液晶表示装置においても、長期間、液晶セルの面状体の間隔を一定に制御・維持することができるようになった。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-226449

(43)Date of publication of application : 21.08.2001

(51)Int.Cl.

C08G 59/16
C08F 2/48
C08F290/14
C08G 59/14
G02F 1/1339

(21)Application number : 2000-374847

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 08.12.2000

(72)Inventor : OTSUKI NOBUAKI
ARAKAWA MOTOHIRO

(30)Priority

Priority number : 11352324

Priority date : 10.12.1999

Priority country : JP

(54) PHOTOSENSITIVE RESIN AND PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION FOR LIQUID CRYSTAL SPACER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photosensitive resin and a composition thereof capable of providing a liquid crystal spacer having high photocurability and excellent in properties such as a mechanical strength and moreover capable of imparting alkali-developing performances without sacrificing photocurability for providing a columnar spacer capable of controlling and keeping the interval of sheet bodies of a liquid crystal cell to a constant value for a long period in a large-size liquid crystal display device.

SOLUTION: This photosensitive resin composition for the liquid crystal spacer is used for forming the liquid crystal spacer for keeping the clearance between the sheet bodies to the constant value in the liquid crystal cell in which a liquid crystal composition is sealed between two sheet bodies separated in a uniform interval and characterized in that the composition is obtained by reacting an epoxy resin having three or more epoxy groups in one molecule with an unsaturated monobasic acid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.02.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3718632

[Date of registration]

09.09.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

THIS PAGE BLANK (USPTO)

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] the liquid crystal cell by which the liquid crystal constituent was enclosed between the sheet-like objects of two sheets estranged at fixed spacing — setting — alienation of a sheet-like object — the photopolymer for liquid crystal spacers which is resin used in order to form the liquid crystal spacer which maintains spacing uniformly, and is characterized by making a partial saturation monobasic acid react to the epoxy resin which has three or more epoxy groups in 1 molecule, and being obtained.

[Claim 2] The photopolymer for liquid crystal spacers according to claim 1 in which chain extension is carried out by the chain elongation agent in which the above-mentioned photopolymer has two or more functional groups which have reactivity with an epoxy group and/or hydroxyl.

[Claim 3] The photopolymer for liquid crystal spacers according to claim 1 or 2 which is what has the alcoholic hydroxyl which the above-mentioned photopolymer introduced by making the phenol nature hydroxyl of the phenolic compound which has alcoholic hydroxyl to an epoxy group react.

[Claim 4] The photopolymer for liquid crystal spacers according to claim 1 to 3 which is what has the carboxyl group which the above-mentioned photopolymer introduced by making a polybasic acid anhydride react to alcoholic hydroxyl.

[Claim 5] The photopolymer for liquid crystal spacers according to claim 4 in which chain extension is carried out by the chain elongation agent in which the above-mentioned photopolymer has two or more functional groups which have reactivity with a carboxyl group.

[Claim 6] The photopolymer constituent for liquid crystal spacers characterized by including the photopolymer for liquid crystal spacers according to claim 1 to 5 as a principal component.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention — the liquid crystal cell in a liquid crystal display — setting — alienation of the sheet-like object of two sheets of this liquid crystal cell which counters — while controlling spacing with high precision, about the resin for liquid crystal spacer formation and the constituent for maintaining uniformly, it is not the spacer of a bead mold conventionally well-known in a detail more, and is related with the photopolymer and constituent for forming the pillar-shaped spacer using photolithography.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the liquid crystal display, a liquid crystal constituent is between the sheet-like objects (opposite substrates) of two sheets which open spacing of about several micrometers and counter, and is enclosed in the cell in which the closure of the edge section on all sides was carried out, and it was formed with the epoxy resin etc. If spacing of opposite substrates is not correctly held uniformly at this time, since a liquid crystal layer will have thickness inclination, defectives, such as an irregular color and abnormalities in contrast, are generated. He allots in a liquid crystal cell by making glass or a polymer bead with uniform particle size distribution into a liquid crystal spacer, and was trying to keep spacing of a substrate constant from this.

[0003] In recent years, spacers other than a bead are demanded with enlargement of a liquid crystal display, and vertical-mold-izing. For example, the technique which creates a pillar-shaped spacer using photolithography is indicated by JP.11-174454A from the photopolymer which glycidyl (meta) acrylate etc. was made to react to a part of carboxyl group of the polymer which has a carboxyl group, and introduced the acryloyl (meta) radical into it.

[0004] However, when the amount of installation of an acryloyl (meta) radical was increased with this technique in order to raise a photoresist since a part of carboxyl group was permuted by the acryloyl (meta) radical, it will be said that the amount of carboxyl groups required in order to make alkali development property discover is not securable, and there was a problem that it was difficult to balance a photoresist and alkali development property.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, it can set to a large-sized liquid crystal display, and the liquid crystal spacer which has a high photoresist for the purpose of offering the pillar-shaped spacer which can control and maintain uniformly spacing of the sheet-like object of a liquid crystal cell for a long period of time, and was excellent in properties, such as a mechanical strength, can be made from this invention, and moreover, development of the photopolymer and constituent which can give alkali development property is made into the technical problem, without sacrificing a photoresist.

[0006]

[Means for Solving the Problem] The liquid crystal cell by which the liquid crystal constituent was enclosed between the sheet-like objects of two sheets which estranged the photopolymer of this invention at fixed spacing — setting — alienation of a sheet-like object — it is resin used in order to form the liquid crystal spacer which maintains spacing uniformly, and has a summary at

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/06/27

mentioned epoxy resin, and introducing a photoresist (radical polymerization nature) partial saturation double bond into resin. Partial saturation monobasic acids are one carboxyl group and a monobasic acid which has one or more radical polymerization nature unsaturated bonds. The reactant of the hydroxyalkyl (meta) acrylate which has an acrylic acid, a methacrylic acid, a crotonic acid, a cinnamic acid, beta-acryloxy propionic acid, one hydroxyl, and one acryloyl (meta) radical as an example, and a dibasic-acid anhydride, the reactant of the polyfunctional (meta) acrylate which has one hydroxyl and two or more acryloyl (meta) radicals, and a dibasic-acid anhydride, etc. are mentioned. One sort or two sorts or more can be used for these partial saturation monobasic acids. One desirable especially has acryloyl (meta) radicals, such as an acrylic acid and a methacrylic acid.

[0013] What is necessary is just to usually perform the reaction of an epoxy resin and a partial saturation monobasic acid at 80-130 degrees C under coexistence of reaction catalysts, such as an organic-acid salt of phosphorus compounds, such as imidazole compounds, such as quarternary ammonium salt, such as the third class amines, such as polymerization inhibitor, such as hydroquinone and oxygen, and triethylamine, and triethyl benzyl ammoniumchloride, and 2-ethyl-4-methylimidazole, and triphenylphosphine, and a metal, an inorganic-acid salt, or a chelate compound, under existence of diluents, such as a radical polymerization nature monomer, a solvent, etc. which are mentioned later, or nonexistence.

[0014] By the reaction of an epoxy resin and a partial saturation monobasic acid, an epoxy resin turns into a photopolymer. As it is, although it is usable as a principal component of the photopolymer constituent of this invention, this photopolymer can also be used, after polymerizing using a chain elongation agent.

[0015] When obtaining a photopolymer, the compound (chain elongation agent) which has two or more functional groups which all the epoxy groups in an epoxy resin may be made to react with a partial saturation monobasic acid, and have reactivity with an epoxy group, and the phenolic compound which has the alcoholic hydroxyl mentioned later may be made to react to an epoxy group. The reaction of an epoxy resin, a partial saturation monobasic acid, the above-mentioned chain elongation agent, and the above-mentioned phenolic compound has the approach of making these reacting to coincidence, the approach of making it react gradually in order of arbitration, etc., and can adopt all.

[0016] By using the above-mentioned chain elongation agent, macromolecule quantification of the photopolymer can be carried out beforehand, and, thereby, the tack free nature of the paint film before exposure and the photosensitivity at the time of exposure improve. As a chain elongation agent which has an epoxy group and the functional group which can react, polybasic acid as shown below, for example, a polyhydric phenol, the polyfunctional amino compound, a multiple-valued thiol, etc. are mentioned.

[0017] Polybasic acid has two or more carboxyl groups in 1 molecule, and a pile dibasic acid can use gelation for a lifting preferably especially in the case of polymerizing. For example, although a succinic acid, an adipic acid, a sebacic acid, an azelaic acid, a fumaric acid, isophthalic acid, a terephthalic acid, etc. are mentioned, especially the thing for which the sum total of the carbon atom except being contained in an acid radical as polybasic acid uses 18 or more long-chain dibasic acids from the point of giving the degree of hardness and toughness of a pillar-shaped spacer with more sufficient balance is desirable.

[0018] As a concrete example of this long-chain dibasic acid, it is 1, 18-OKUTA decane dicarboxylic acid, and 1 and 18. -(6-ethyl hexadecane)-1 Dicarboxylic acid, 18-(7, 12-OKUTA deca diene)- The dimer acid obtained from dicarboxylic acid, linolic acid, etc., hydrogenation dimer acid, both-ends carboxyl group content liquid polybutadiene, both-ends carboxyl group content liquefied Butadiene Acrylonitrile, both-ends carboxyl group content liquefied polyacrylic acid butyl, etc. are mentioned.

[0019] A polyhydric phenol has two or more phenolic groups in 1 molecule, and bisphenol A, tetrabromobisphenol A, Bisphenol F, Bisphenol S, a bisphenol fluorene, resorcinol, hydroquinone, etc. are mentioned.

[0020] The polyfunctional amino compound has the desirable polyfunctional amino compound which has two or more amino groups in 1 molecule, and becomes a lifting from the amino group

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/06/27

the place which is what a partial saturation monobasic acid is made to react to the epoxy group of an epoxy resin which has three or more epoxy groups in 1 molecule, and is obtained. Since the vinyl ester guided from this epoxy resin has many radical polymerization nature (photoresist) double bonds, such as an acryloyl (meta) radical, in 1 molecule, a photoresist is high and, moreover, can make the spacer for liquid crystal excellent in properties, such as a mechanical strength.

[0007] The configuration in which chain extension is carried out by the chain elongation agent in which the above-mentioned photopolymer has two or more functional groups which have reactivity with an epoxy group and/or hydroxyl is the desirable embodiment of the photopolymer of this invention. It is because it excels in the tack free nature before exposure.

[0008] You may have the alcoholic hydroxyl which the above-mentioned photopolymer made the phenol nature hydroxyl of the phenolic compound which has alcoholic hydroxyl to an epoxy group react further, and introduced, and the adhesion to the sheet-like object of a pillar-shaped spacer becomes fitness further by existence of hydroxyl. Moreover, although the amount of the photopolymerization nature double bond in a photopolymer will decrease as a result by making this phenolic compound react to an epoxy group, if a partial saturation monobasic acid is made to react to all the epoxy groups in an epoxy resin, when the amount of double bonds will increase too much and it will become weak, addition of this phenolic compound is effective.

[0009] Alkali development property is discovered in it being what has the carboxyl group which the above-mentioned photopolymer made the polybasic acid anhydride react further to the alcoholic hydroxyl generated by the reaction with an epoxy resin, a partial saturation monobasic acid, a chain elongation agent, or the above-mentioned phenolic compound, and/or the alcoholic hydroxyl of the above-mentioned phenolic compound origin, and introduced. Since a double bond is not consumed even if it gives alkali development property when introducing a carboxyl group at the reaction to the hydroxyl produced by installation of a photoresist double bond, a photoresist does not decrease. In addition, the above-mentioned photopolymer is the point that the configuration in which chain extension is carried out by the chain elongation agent which has two or more functional groups which have reactivity with the introduced above-mentioned carboxyl group can also attain the good tack free nature before exposure, and it is the desirable embodiment of this invention.

[0010]

[The mode of implementation of invention] In this invention, it has the greatest description at the place which uses the vinyl ester guided from the epoxy resin which has three or more epoxy groups in 1 molecule as a photopolymer used as the principal component of the photopolymer constituent for forming a liquid crystal spacer.

[0011] It can use without being limited especially if it is the well-known epoxy resin which averages in 1 molecule and has three or more epoxy groups as an epoxy resin used as the start raw material of the photopolymer of this invention. For example, polyfunctional glycidyl ether resin; phenol novolak mold epoxy resins and cresol novolak mold epoxy resins, such as polyfunctional glycidyl amineresin; tetra-phenyl-glycidyl-ether ethane, such as tetraglycidyl ether amino diphenylmethane; A phenol, The polyphenol compound obtained by the condensation reaction of phenolic compounds, such as o-cresol, m-cresol, and a naphthol, and the aromatic aldehyde which has phenol nature hydroxyl, A reactant with epichlorohydrin; The polyphenol compound obtained by the addition reaction of a phenolic compound and diolefin compounds, such as a divinylbenzene and a dicyclopentadiene, A reactant with epichlorohydrin; A phenolic compound and the polyphenol compound obtained by the condensation reaction with xylene dichloride, xylene wood ether, a xylene glycol, etc., A reactant with epichlorohydrin; the epoxy resin which has heterocycles, such as thio; triglycidyl isocyanurate which carried out epoxidation of the ring-opening-polymerization object of 4-vinylcyclohexene-1-oxide by the peroxy acid, is mentioned. Since the mechanical strength of the spacer after exposure hardening improves especially, the epoxy resin which has four or more ring parts on the average is desirable.

[0012] The photopolymer of this invention and the so-called vinyl ester generate by making the carboxyl group of a partial saturation monobasic acid react to the epoxy group of the above-

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/06/27

of the second class of a pile about gelation especially in the case of many quantification, and a piperazine, 1, a 3-G (4-piperidyl)-propane, a gay piperazine, piperazine terminal modification Butadiene Acrylonitrile, etc. are mentioned.

[0021] A multiple-valued thiol has two or more thiol groups in 1 molecule, and the esterification object of 2 and 2-dimercapto diethylether, 1, a 2-dimercapto propane, 1, 3-dimercapto propanol -2, a bis(2-mercapto ethyl) sulfide, thioglycolic acid, and polyhydric alcohol etc. is mentioned.

[0022] When a reaction cannot advance comparatively easily due to low temperature like polybasic acid or a polyhydric phenol in a chain elongation agent, polymerization inhibitor and the third class amines, the third class phosphines, etc., such as hydroquinone and oxygen, are performed at 80-130 degrees C under coexistence of a reaction catalyst under existence of the below-mentioned diluent or nonexistence. Moreover, when a reaction tends [comparatively] to advance at low temperature like the multiple-valued amino compound or multiple-valued thiol compounds in a chain elongation agent, it can be made to react under coexistence of polymerization inhibitor, such as hydroquinone and oxygen, under existence of the below-mentioned diluent at ordinary temperature -80 degree C.

[0023] Chain extension can be carried out in the photopolymer of this invention, using a compound with two or more functional groups which have the reactivity over the hydroxyl generated by the ring breakage of the epoxy group in the epoxy resin which is a start raw material, and the hydroxyl introduced by the reaction with the phenolic compound which has alcoholic hydroxyl as a chain elongation agent. As such a chain elongation agent, a polyfunctional isocyanate compound, tetrabasic acid 2 anhydride, etc. are mentioned.

[0024] As a polyfunctional isocyanate compound, what has two or more isocyanate radicals can be used in 1 molecule. p-phenylene diisocyanate, 2, and 4- or 2,6-toluene diisocyanate, Xylylene diisocyanate, 1,5-naphthalene diisocyanate, Hexamethylene diisocyanate, 4, and 4'-diphenylmethane diisocyanate, Diisocyanate, such as tolylene diisocyanate and isophorone diisocyanate; tri-isocyanate, such as triphenylmethane triisocyanate, 1 and 3, and 6-hexamethylene tri-isocyanate, can be mentioned.

[0025] As an example of tetrabasic acid 2 anhydride, aliphatic series [such as biphenyl tetracarboxylic dianhydride, naphthalene tetracarboxylic dianhydride, diphenyl ether tetracarboxylic dianhydride, butane tetracarboxylic dianhydride, cyclopentane tetracarboxylic dianhydride, pyromellitic dianhydride, and benzophenone tetracarboxylic dianhydride,] or aromatic series 4 carboxylic-acid 2 anhydride etc. is mentioned.

[0026] The chain lengthening reaction is executable by reacting at room temperature -130 degree C under coexistence of urethane-ized catalysts, such as a tin chemistry object and a lead compound, when a chain elongation agent is a polyfunctional isocyanate compound, and making it react at 80-130 degrees C, when a chain elongation agent is tetrabasic acid 2 anhydride.

[0027] That into which alcoholic hydroxyl is introduced can also be used as a photopolymer of this invention. The introductory reaction of this alcoholic hydroxyl is performed by making the phenol nature hydroxyl of the phenolic compound which has alcoholic hydroxyl to an epoxy group react. If the phenolic compound has phenol nature hydroxyl and alcoholic hydroxyl, an epoxy group will react with phenol nature hydroxyl preferentially. Therefore, the alcoholic hydroxyl through a phenoxy group will be introduced into this part by epoxy group ring breakage. On the other hand, the double bond of the partial saturation monobasic-acid origin is introduced into the place of other epoxy groups, and this part serves as a point constructing a bridge at the time of photopolymerization hardening. Consequently, from the point of a hardened material constructing a bridge, it will be separated by the ring and the alcoholic hydroxyl of the phenolic compound (minding phenoxy group) origin will be located. For this reason, this hydroxyl cannot receive the constraint from the structure of cross linkage easily, and can work effective in the improvement in adhesion of a spacer.

[0028] As a phenolic compound which has alcoholic hydroxyl, the hydrogen atom combined with the carbon of the ring of a phenolic compound permutes by the organic radicals (an alkyl group, a cycloalkyl radical, ring, etc.) which alcoholic hydroxyl has combined, and alcoholic hydroxyl combines with a ring indirectly through an organic radical. In addition, this phenolic compound may have two or more alcoholic hydroxyls or phenol nature hydroxyls. Moreover, the naphthol

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/06/27

THIS PAGE BLANK (USPTO)

which may have other substituents and has alcoholic hydroxyl further in addition to alcoholic hydroxyl and phenol nature hydroxyl shall be contained.

[0029] As an example of such a phenolic compound A hydroxymethyl phenol, hydroxymethyl (screw) cresol, (Screw) Hydroxymethyl-G t-butylphenol, p-hydroxyphenyl-2-ethanol, p-hydroxyphenyl-3-propanol, a p-hydroxyphenyl-4-butanol, hydroxyalkyl phenols, such as hydroxyethyl cresol, or hydroxyalkyl cresol; A hydroxybenzoic acid, Carboxyl group content phenolic compounds, such as a hydroxyphenyl benzoic acid and a hydroxy phenoxy benzoic acid. An esterification object with ethylene glycol, propylene glycol, glycerol, etc.; the mono-ethyleneoxide addition product of a bisphenol, the mono-propylene oxide addition product of a bisphenol, etc. are mentioned, and these one sort or two sorts or more can be used.

[0030] What is necessary is just to perform the reaction of an epoxy resin and a phenolic compound like a reaction condition with a partial saturation monobasic acid. Moreover, as much as possible, whether it performs any previously or each reaction performs all to coincidence, it does not care about the reaction of an epoxy resin and a partial saturation monobasic acid, the chain lengthening reaction performed as occasion demands, and the addition reaction of a phenolic compound.

[0031] About the phenolic compound which has an epoxy resin, a partial saturation monobasic acid, a chain elongation agent, and alcoholic hydroxyl, it is desirable to make it react so that the sum total of the chemical equivalent of the epoxy group contained in the phenolic compound which has a partial saturation monobasic acid, a chain elongation agent, and alcoholic hydroxyl, and the functional group which can react may become 0.8-1.1 mols to the 1 chemical equivalent epoxy group of an epoxy resin. Since the photosensitivity of a photopolymer, the mechanical strength of the spacer after tack free nature or hardening, etc. become inadequate in less than 0.8 mols, it is not desirable. Moreover, since unreacted objects will increase in number and the property fall of a hardened material may be caused even if it adds to the system of reaction exceeding 1.1 mols, it is not desirable. In addition, when making only a partial saturation monobasic acid react to an epoxy resin, it is good to use within the limits of 0.8-1.1 mols. It is because the outstanding photoresist is discovered.

[0032] When using an epoxy group and the chain elongation agent which can react, it is desirable to use so that a chain elongation agent may serve as range which is 0.02-0.8 mols to one mol of epoxy resins of a start raw material so that the epoxy group in a chain elongation agent and the functional group which can react may become 0.01-0.5 mols to the 1 chemical equivalent epoxy group in the resin in front of the chain lengthening reaction. Also when using hydroxyl and the chain elongation agent which can react, it is desirable to make it react so that a chain elongation agent may become 0.02-0.8 mols to one mol of epoxy resins of a start raw material.

[0033] When using the phenolic compound which has alcoholic hydroxyl, it is desirable to consider as the range of 0.01-0.8 mols to the 1 chemical equivalent epoxy group in an epoxy resin. In addition, when using an epoxy group, the chain elongation agent which can react, and/or the above-mentioned phenolic compound, it is desirable to make 0.4 mols or more of partial saturation monobasic acids react. It is because hardenability will become inadequate if there is little partial saturation monobasic acid.

[0034] In case a partial saturation monobasic acid is made to react to an epoxy resin, the monobasic acid which does not have radical polymerization nature double bonds, such as a phenolic compound (it does not have alcoholic hydroxyl) which has a long-chain alkyl group, a substituent containing a ring, etc., and an acetic acid, a propionic acid, a lactic acid, 12-hydroxy stearic acid, dimethylol propionic acid, may be used together. Although the class and the amount of these compounds used are suitably chosen according to each demand characteristics, such as the physical properties of a hardened material, while using 0.4 mols or more of partial saturation monobasic acids to the 1 chemical equivalent epoxy group in an epoxy resin, it is desirable to make it react so that the sum total with the functional group which has the reactivity of a partial saturation monobasic acid and the epoxy group in these compounds may serve as the 0.8 to 1.1 chemical equivalent to a 1 chemical equivalent epoxy group.

[0035] In order to give alkali development property to the photopolymer of this invention, a polybasic acid anhydride is made to react to the alcoholic hydroxyl introduced by addition of the

hydroxyl generated by the reaction of an epoxy resin and a partial saturation monobasic acid, and/or said phenolic compound. An acid-anhydride radical carries out ring breakage, and a carbonyl group is introduced through an ester bond. Alkali development property can be given in this invention, without being able to control the amount of double bonds freely and sacrificing photosensitivity, in order to make an acid-anhydride radical add to hydroxyl. In order to make good alkali development property discover, it is desirable to make the acid number per 1g of photopolymers into 30 or more mgKOH/g, and it is good to make 0.1-1.1 mols of polybasic acid anhydrides react to the 1 chemical equivalent hydroxyl in reaction pair elephant resin.

[0036] As an acid anhydride, tetrabasic acid, such as dibasic-acid anhydrides [such as phthalic anhydride, succinic-anhydride, malic-anhydride, tetrahydro phthalic anhydride hexahydro phthalic anhydride, methyl-cyclohexene-dicarboxylic-anhydride, 3, and 8- and methylene tetrahydro phthalic anhydride, methyl and methylene tetrahydro phthalic anhydride, tetrabromo phthalic anhydride, and trimellitic acid,], above-mentioned aliphatic series, or aromatic series 4 carboxylic-acid 2 anhydride, 2 anhydride etc. is mentioned, and these one sort or two sorts or more can be used. A reaction condition can be made to react to the bottom of existence of a diluent or nonexistence on 80-130-degree C conditions under coexistence of ring-opening-reaction catalysts, such as the third class amine, according to polymerization inhibitor and need, such as hydroquinone and oxygen.

[0037] As alkali which can be used for alkali development For example, alkaline earth metal compound; ammonia [such as an alkali-metal-compound: calcium hydroxide,], such as a sodium carbonate, potassium carbonate, a sodium hydroxide, and a potassium hydroxide; Monomethylamine, Dimethylamine, a trimethylamine, a monoethyl amine, diethylamine, triethylamine, a monopropyl amine, dimethyl propylamine, Monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, Water-soluble organic amines, such as ethylenediamine, diethylenetriamine, dimethylaminoethyl methacrylate, and polyethylenimine, are mentioned, and these one sort or two sorts or more can be used.

[0038] In addition, the chain lengthening reaction of the photopolymer with which the carboxyl group was introduced in the range which does not check alkali development property using the chain elongation agent which has a carboxyl group and two or more functional groups which can react may be performed. Thus, by carrying out macromolecule quantification, the tack free nature of the paint film before exposure and the photosensitivity at the time of exposure can be raised more. An epoxy compound, an oxazoline compound, etc. are mentioned as such a chain elongation agent. Bisphenol mold epoxy resin; cycloaliphatic-epoxy-resin; diglycidyl ester mold epoxy resin; diglycidyl ether mold epoxy resin; diglycidyl amine mold epoxy resin; biphenyl mold epoxy resins, such as the bisphenol A mold bisphenols [which specifically has three or more epoxy groups in 1 molecule listed upwards as a start raw material of the photopolymer of this invention] an epoxy resin, a tetrabromobisphenol A mold, a bisphenol smooth S form, and a bisphenol female mold; 2 organic-functions epoxy resins, such as a phenylene mold epoxy resin, etc. are mentioned. Moreover, a double bond installation reaction may be further performed using the functional group which exists in resin.

[0039] The diluent is blended with the photopolymerization initiator if needed with the photopolymer which explained the resin constituent for liquid crystal spacers of this invention above. In addition, the content of the photopolymer when making the resin constituent for liquid crystal spacers of this invention into the 100 mass sections is 5-95 mass section. A thing well-known as a photopolymerization initiator can be used. Specifically A benzoin, Benzoin and its alkyl ether, such as benzoin methyl ether and benzoin ethyl ether; An acetophenone, Acetophenones; 2-methyl anthraquinone, such as 2 and 2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone, 1, and 1-dichloro acetophenone, Anthraquinone, such as 2-amyl anthraquinone, 2-t-butyl anthraquinone, and 1-chloro anthraquinone; 2,4-dimethyl thioxan ton, Thioxan tons, such as 2,4-disopropyl thioxan ton, and 2-chloro thioxan ton; Acetophenone dimethyl ketal, Ketal [such as benzyl dimethyl ketal,]; benzophenones [such as a benzophenone,]; — the 2-methyl-1-(4-methylthio) phenyl-2-morpholino-propane-1-ON and 2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholino phenyl)- butanone-1; acyl phosphine oxide And xanthenes are mentioned. [0040] These photopolymerization initiators are as good as **** for 0.5-30 mass sections to

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2008/06/27

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2008/06/27

the 100 mass sections of both sum total, when it is used as one sort or two sorts or more of mixture and uses a photopolymer and the radical polymerization nature compound mentioned later. Since a polymerization cannot happen easily even if it must increase optical irradiation time or performs an optical exposure when there are few amounts of a photopolymerization initiator, a suitable degree of hardness is no longer obtained. Moreover, even if it blends a photopolymerization initiator exceeding 30 mass sections, there is no merit.

[0041] the radical polymerization nature compound which can participate in a solvent or a photopolymerization reaction as a diluent — one sort — or two or more sorts can use it, mixing. It is desirable to blend the 5-500 mass section according to the optimal viscosity of the coating approach to the photopolymer 100 mass section.

[0042] As a solvent, ether, such as ketones; (**) ethylene glycol wood ether [such as an ester; methyl ethyl ketone,], such as carbitol; cellosolve acetate, such as cellosolve; carbitols, such as hydrocarbons; cellosolves, such as toluene and a xylene, and butyl cellosolve, and butyl carbitol, acetic-acid carbitol, and (**) propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, etc. is mentioned.

[0043] There are oligomer and a monomer in a radical polymerization nature compound. As radical polymerization nature oligomer, unsaturated polyester, urethane acrylate, polyester acrylate, etc. can be used. As a radical polymerization nature monomer Styrene, alpha methyl styrene, alpha-chloro styrene, vinyltoluene, Aromatic series vinyl system monomers, such as a divinylbenzene, diallyl phthalate, and diaryl benzene phosphonate; Vinyl acetate, Vinyl ester monomers, such as adipic-acid vinyl, Methyl (meta) acrylate, Ethyl (meta) acrylate, butyl (meta) acrylate, beta-hydroxyethyl (meta) acrylate, (2-oxo-1 and 3-dioxolane-4-IRU)-methyl (meta) acrylate, (**) — ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate and propylene GURIKORUJI (meta) acrylate — TORIMECHI roll pro pansy (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, Acrylic (meta) monomers, such as Tori (meta) acrylate of pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, and tris (hydroxyethyl) isocyanurate; a vinyl SHIANU rate etc. is usable. these — one sort — or two or more sorts can be used.

[0044] In the photopolymer constituent of this invention, well-known additives, such as fillers, such as talc, clay, and a barium sulfate, a color, a pigment, a defoaming agent, a coupling agent, a leveling agent, a sensitizer, a release agent, lubricant, a plasticizer, an antioxidant, an ultraviolet ray absorber, a flame retarder, a polymerization retarder, and a thickener, may be added further if needed. Moreover, epoxy curing agents, such as epoxy resins, such as a novolak mold epoxy resin, a bisphenol mold epoxy resin, cycloaliphatic epoxy resin, and triglycidyl ISOSHI nurate, and a dicyandiamide, an imidazole compound, or the dioxo ZORIN compound may be blended.

[0045] The photopolymer constituent for liquid crystal spacers of this invention is used in order to form the pillar-shaped spacer for controlling and maintaining correctly spacing of the sheet-like object (opposite substrate) of two sheets with which the liquid crystal cell with which the liquid crystal constituent in a liquid crystal display was enclosed counters. That is, a spacer is formed through patterning, and exposure and development.

[0046] A liquid crystal spacer is manufactured as follows. On the sheet-like object which should form a liquid crystal spacer, coating and desiccation of the photopolymer constituent of this invention are done at thickness it is thin in the height of the spacer of a request after desiccation. Especially the coating approach is not limited but adoption of a well-known approach is possible for it.

[0047] Subsequently, on the above-mentioned paint film, it is in a contact condition, or the photo mask (patterning film) by which pattern formation was carried out so that light might pass into the part which should form a pillar-shaped spacer is carried in the state of non-contact, and is exposed. Openings, such as circular and a polygon, are prepared in a photo mask, having corresponded to the cross-section configuration of a pillar-shaped spacer. The number of spacers, spacing, magnitude, a configuration, an installation consistency, etc. are suitably changed according to an application.

[0048] After exposure removes a photo mask and develops it in a solvent or an alkali water solution. Since the paint film which consists of a photopolymer constituent of this invention is excellent in tack free nature even if it is before exposure, even if it is ****(ng) the photo mask in the state of contact, it can exfoliate easily and can reproduce a pattern correctly. You may

heat after development if needed. In addition, halogen system solvents described above on the occasion of solvent development, such as a solvent and trichloroethane, are usable.

[0049] Moreover, a photopolymer constituent cannot be applied on a direct sheet-like object, but it can also be used with the gestalt of the dry film (a protection film is stuck) which applied to base material films, such as polyethylene terephthalate, and they were made to dry beforehand. In this case, what is necessary is to carry out the laminating of the dry film on a sheet-like object, and just to exfoliate a base material film before exposure or after exposure.

[0050] As a sheet-like object, a glass substrate and plastic film may be used and the orientation film which consists of silicon or polyimide, a protective coat, a transparent electrode, etc. may be formed.

[0051] The spacer which are the photopolymer constituent of this invention and its hardened material shows the adhesion excellent also in glass or plastic film. Moreover, it can also prevent the mechanical strength of a hardened material (liquid crystal spacer) becoming high, and a spacer becoming weak by controlling the amount of a double bond while it can obtain the spacer excellent in dimensional accuracy, since the photopolymer in a constituent is guided from the epoxy resin which has three or more epoxy groups in 1 molecule and there is little contraction by the polymerization.

[0052] Therefore, spacing of sheet-like objects can be uniformly controlled as a spacer for a long period of time, without starting un-arranging, such as a crack, also to the pressure by being inserted into the stress and the sheet-like objects at the time of enclosing a liquid crystal constituent.

[0053]

[Example] Hereafter, an example explains this invention concretely. In addition, the section in an example and % are mass criteria.

[0054] synthetic example 1 cresol novolak mold epoxy resin EOCN104S (the Nippon Kayaku make —) In the weight-per-epoxy-equivalent 220 220 section, the acrylic-acid (partial saturation monobasic acid) 72 section, The ethyl carbitol acetate 122 section, the triphenyl phosphine 1.5 section, and the methyl hydroquinone 0.2 section are added. After checking that it was made to react at 110 degrees C for 10 hours, and the acid number of a reactant (constituent including a solvent etc.) has been set to 5.4. Added the tetrahydro phthalic anhydride 74 section, it was made to react at 100 more degrees C for 5 hours, and the ethyl carbitol acetate solution (A-1) which contains a carboxyl group content photopolymer (acid number 81) 75% was obtained.

[0055] In the cresol novolak mold epoxy resin 220 same section as what was used in the example 1 of synthetic example 2 composition The acrylic-acid 63 section, the tetrabromobisphenol A 36 section (chain elongation agent), The ethyl carbitol acetate 133 section, the triphenyl phosphine 1.6 section, and the methyl hydroquinone 0.3 section are added. After checking that it was made to react at 110 degrees C for 12 hours, and the acid number of a reactant (constituent including a solvent etc.) has been set to 3.2. Added the tetrahydro phthalic anhydride 81 section, it was made to react at 100 more degrees C for 5 hours, and the ethyl carbitol acetate solution (A-2) which contains a carboxyl group content photopolymer (acid number 79) 75% was obtained.

[0056] Added the acrylic-acid 120 section, the p-hydroxyphenyl-2-ethanol (phenolic compound which has alcoholic hydroxyl) 55 section, the ethyl carbitol acetate 246 section, the triphenyl phosphine 3 section, and the methyl hydroquinone 0.5 section to the synthetic example 3 cresol novolak mold epoxy resin YDCN-703 (Tohto Kasei make, weight per epoxy equivalent 200) 400 section, it was made to react at 110 degrees C for 12 hours, and the ethyl carbitol acetate solution (A-3) which contains a photopolymer (acid number 9) 70% was obtained.

[0057] Added the tetrahydro phthalic anhydride 68 section to the solution (A-3) 400 section obtained in the example 3 of synthetic example 4 composition, it was made to react at 100 degrees C for 5 hours, and the ethyl carbitol acetate solution (A-4) which contains a carboxyl group content photopolymer (acid number 79) 74% was obtained.

[0058] Added the bisphenol A mold epoxy resin GY-250(Ciba-Geigy make, weight-per-epoxy-equivalent 185, chain elongation agent) 4 section to the solution (A-4) 200 section obtained in

THIS PAGE BLANK (USPTO)

the example 4 of synthetic example 5 composition, it was made to react at 110 degrees C for 5 hours, and the ethyl carbitol acetate solution (A-5) which contains a carboxyl group content photopolymer (acid number 69) 75% was obtained.

[0059] synthetic example 6 phenol novolak mold epoxy resin EPPN-201 (the Nippon Kayaku make) In the weight-per-epoxy-equivalent 187 400 section, the p-hydroxyphenyl-2-ethanol 59 section, The acrylic-acid 64 section, the methacrylic-acid 78 section, the ethyl carbitol acetate 237 section, The triphenyl phosphine 3 section and the methyl hydroquinone 0.5 section are added. After checking that it was made to react at 110 degrees C for 12 hours, and the acid number of a reactant (constituent including a solvent etc.) has been set to 6.6, Added the tetrahydro phthalic anhydride 65 section and the succinic-anhydride 43 section, it was made to react at 100 more degrees C for 5 hours, and it was checked that the acid number of a reactant (constituent including a solvent etc.) had been set to 57.3. Then, added the phenol novolak mold epoxy resin 5 section used as a start raw material (chain elongation agent), it was made to react at 110 degrees C for 5 hours, and the ethyl carbitol acetate solution (A-6) which contains a carboxyl group content photopolymer (acid number 71) 75% was obtained.

[0060] In the bisphenol A mold epoxy resin 185 section used in the example 5 of the example composition of comparison composition Add the acrylic-acid 72 section, the ethyl carbitol acetate 108 section, the triphenyl phosphine 1.3 section, and the methyl hydroquinone 0.2 section, and it is made to react at 110 degrees C for 10 hours. After checking that the acid number of a reactant (constituent including a solvent etc.) has been set to 4.8, Added tetrahydro phthalic anhydride 68 ***. it was made to react at 100 more degrees C for 5 hours, and the ethyl carbitol acetate solution (B-1) which contains the carboxyl group content photopolymer for a comparison (acid number 81) 75% was obtained.

[0061] Using examples 1-6 and each solution obtained example of comparison 1, according to the combination presentation shown in Table 1, the photopolymer constituent was prepared and the following approaches estimated.

[0062] Tuck free nature was evaluated by finger touch about what applied the [tuck free nature] class product to homogeneity on the glass plate so that the film thickness after desiccation might be set to 5 micrometers, and dried it at 80 degrees C all over the hot blast circuit system drying furnace for 30 minutes, and the thing dried for 60 minutes. In the case of the example 1, the tuck was sensed small by desiccation for 30 minutes, but a tuck is no longer accepted at all by desiccation for 60 minutes. As for the tuck, neither of the cases was accepted in the examples 2-6 for 60 minutes for 30 minutes. As for the example of a comparison, the tuck was notably accepted after 60-minute desiccation.

[0063] The dry paint film (drying-time 60 minutes) was formed like the time of [development nature] tuck free nature evaluation. About examples 1, 2, 4-6 and the example 1 of a comparison, development was respectively performed [example / 3] for 80 seconds under the pressure of 2.1kg/cm² using 20-degree C trichloroethane 1 30-degree C%, using Na₂CO₃ water solution. On the glass plate, an example and the example of a comparison did not remain, but, as for the resin paint film, showed good development nature.

[0064] The dry paint film (drying-time 60 minutes) was formed like the time of [resolution] tuck free nature evaluation, the quantity of light of 500 mJ/cm² was irradiated with the 1kW ultrahigh pressure mercury lamp through the photo mask of a 10 micrometerx10-micrometer pattern, and the paint film was stiffened. Negatives were developed on the same conditions as the time of development nature evaluation, and resolution was evaluated. Although the deficit (an angle becomes round) was accepted in part in about ten percent of the obtained pillar-shaped pattern in the example 1, it was extent which is satisfactory practically. Moreover, in the examples 2-6, abnormalities were accepted in no patterns. On the other hand, in the example of a comparison, that in which the thing and the pattern itself to which a part of pattern suffered a loss have exfoliated from the glass plate had more than the moiety in a pattern.

[0065] After exposing and stiffening a pattern like the time of [homogeneous] resolution evaluation, post*-KU was carried out for 30 minutes at 150 degrees C. When the variation in the thickness of the obtained pattern was evaluated, in the examples 1-6, variation is less than **0.1 micrometers, and homogeneity sufficient as a liquid crystal spacer was shown. Variation is

accepted exceeding **0.1 micrometers and the example of a comparison is unsuitable as a spacer.

[0066] After exposing and stiffening a pattern like the time of [hardening paint film on-the-strength] resolution evaluation, postbake was carried out for 30 minutes at 150 degrees C. The reinforcement of the obtained hardening paint film was measured with the Shimadzu microhardness tester, and the result was written together to Table 1.

[0067]

[Table 1]

	実施例						比較例
	1	2	3	4	5	6	
樹脂母液(70部)	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	B-1
増剤: エチルカルビトールアセテート(部)	30	30	30	30	30	30	30
モノマー: ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート(部)	8	8	8	8	-	8	8
モノマー: AROX M-315 ¹⁾ (部)	-	-	-	-	8	-	-
促進剤: イルガキュア907 ²⁾ (部)	6	6	6	6	6	6	6
エポキシ樹脂: EPN-1138 ³⁾ (部)	10	10	10	10	10	10	10
エポキシ硬化剤: ジシアンジアミド(部)	2	2	2	2	2	2	2
充填剤: 硫酸バリウム(部)	30	30	30	30	30	30	30
溶剤: フローレンAC300 ⁴⁾ (部)	1	1	1	1	1	1	1
硬化後膜強度(kg/mm ²)	76	80	85	85	87	85	58

1) トリス(2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジン)オキシド(東亜化学工業株式会社)

2) デイジー

3) エポキシ樹脂エポキシ樹脂: デイジー

4) 東亜化学工業株式会社

[0068]

[Effect of the Invention] This invention carries out fixed formation of the column-like liquid crystal spacer on the sheet-like object which constitutes a liquid crystal cell using the constituent which uses as a principal component the photopolymer guided from the epoxy resin which has three or more epoxy groups in 1 molecule. While this constituent has the outstanding photosensitivity, alkali development is also possible for it. Moreover, since it excels also in the mechanical physical properties of a hardened material, after forming a liquid crystal spacer, it does not start un-arranging, such as a crack, at the time of pressurization. Therefore, it can also set to a large-sized liquid crystal display, and spacing of the sheet-like object of a liquid crystal cell can be uniformly controlled and maintained now for a long period of time.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)